

Vizsgálatok talajok cirkóniumtartalmának meghatározására

SZENDREI GÉZA

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A talaj alkotórészek elsődleges, illetve másodlagos eredetének eldöntése a talajgenetika egyik lényeges kérdése. Elsődleges eredetűnek a kőzetben, másodlagos eredetűnek pedig a talajokban keletkezett ásványokat nevezzük. Az eredet eldöntéséhez szükséges annak ismerete, hogy a talajok anyakőzete homogén volt-e. Abban az esetben, ha a talaj anyakőzete homogén volt (természetesen tökéletesen homogén anyakőzet csak elméletileg képzelhető el) a talajszintek között az ásványi összetételben kimutatható különbségeket a talajban végbement folyamatok hozták létre. Az a kérdés, hogy a talajképző kőzet homogén volt-e, az ellenálló ásványok eloszlásának alapján dönthető el. Ez a megközelítési mód számos értelmezési, módszertani és analitikai problémát vet fel [31].

A talaj anyakőzetének homogenitás vizsgálatára az ellenálló ásványok mikroszkóppal végzett meghatározási módszerét dolgoztuk ki [30]. Ezt követően célul tűztük ki az ellenálló ásványok eloszlásának vizsgálatára kémiai módszer kipróbálását is, mivel az anyakőzet homogenitás vizsgálatánál felmerülő értelmezési és módszertani problémák több oldalú megközelítést igényelnek, emellett a mikroszkópos meghatározási módszer csak adott körülmények között alkalmazható, és mérési hibája is nagyobb, mint a kémiai módszereké. Az ellenálló ásványok között általában a legellenállóbb ásványnak tartott cirkon eloszlását vizsgálják, illetve ennek megfelelően a kőzetekben és a talajokban a cirkóniumtartalmat határozzák meg [1, 3, 4, 5, 7, 8, 12, 14, 18, 19, 23, 26, 33]. A cirkónium-meghatározására számos módszert dolgoztak ki [15, 16, 21].

A talajok cirkóniumtartalmát egyrészt oldatban fényfluoreszcenciás módszerrel, másrészt pedig por mintában röntgenfluoreszcencián határoztuk meg.

A talajok oldatba vitt cirkóniumtartalmának meghatározása fényfluoreszcencián

A cirkónium mennyiségének meghatározására a cirkónium-morin komplex fotometriás mérése alapján SCHNEER és HALMOS [25] dolgozott ki módszert. A cirkónium meghatározását számos ion zavarja, ezért a szerzők a cirkónium előzetes elválasztását javasolják. A zavaró ionok egy részének hatását GEIGER

és SANDELL [13] úgy küszöbölik ki, hogy a cirkónium-morin komplex fluoreszcens sugárzását mérik, és mind a sugárzás gerjesztését, mind pedig a fluoreszcens sugárzás intenzitás mérését szelektíven, adott hullámhosszúságon (436 $m\mu$ és 526 $m\mu$) végzik. A zavaró ionoktól való további elválasztást annak a ténynek a felhasználásával érik el, hogy a cirkónium az EDTE-vel erősen savas közegben stabilis komplexet ad. Ennek megfelelően erősen savas közegben mérik az oldat összes, majd pedig az EDTE hozzáadásával maszkírozott cirkónium tartalmú oldat fluoreszcens fény intenzitását. Az oldat cirkóniumtartalmát a két érték különbségéből számítják. A cirkónium kimutathatósági határa 0.025 γ Zr/25 ml.

A talajokból GEIGER és SANDELL [13] eljárása szerint nátriumkarbonátos feltárást készítettünk és határoztuk meg a cirkóniumtartalmat. Az eredeti módszerhez képest néhány kisebb módosítást hajtottunk végre, amit a megfogalmazásban, vagy pedig a szövegrészben dőlt betűvel jelöltünk.

A módszer részletes leírása a következő: a finomra porított mintát tízszeres mennyiségű nátriumkarbonáttal legalább 30 percig ömlesztjük. Az oldadékot kb. 30 ml desztillált vízzel néhány óráig vízfürdőn tartjuk, majd szobahőmérsékleten egy éjszakán keresztül állni hagyjuk. Az oldadék darabkákat üvegbottal nyomkodjuk szét, szűrjük, majd a maradékot forró oldattal mossuk, végül pedig 15 ml forró N HCl-el oldjuk és 25 ml-es mérőlombikba viszszük. A szűrőpapírt tovább mossuk és a mérőlombikot ezzel a mosófolyadékkal töltjük fel. Az oldat koncentrációjától függő mennyiségű aliquotot pipetázunk ki a törzsoldatból a 25 ml-es mérőlombikba, és 0,5 ml 1 : 9 hígítású 85 %-os merkaptóecetsavat adunk hozzá, majd 15 percig hagyjuk állni a redukció teljessé tételére. Az állás után 3,6 ml cc.HCl-et, és 5,4 ml 95 %-os alkoholt adunk hozzá. A savkoncentrációnak a feltöltése után 2,0 M-nek, az alkohol koncentrációnak SCHNEER és HALMOS [25] szerint legalább 25 %-osnak kell lennie ahhoz, hogy a Zr-morin komplex stabil maradjon. Végül 0,90 ml morin reagenst adunk az oldathoz (30 mg esetünkben *at.* a tisztaságú morin, 100 ml 95 %-os alkoholban oldva).

A mérést 10 perc állás után, de a feltöltés után nem később, mint 1 órával kell végezni. A mérést Flafokol láng és spektrofotométeren FR jelzésű fluoriméteres feltétellel végeztük. A gerjesztésre 436 $m\mu$ -nál higanygőz lámpát használtunk. A szekundér sugárzás szűrője 525 nm áteresztés maximumú, a Magyar Optikai Művek által gyártott fény interferencia szűrő volt.

Mérés után 10 mg EDTE-t adunk az oldathoz és ismét mérjük az oldat fluoreszcenciáját. A két mérés különbségéből GEIGER és SANDELL [13] a 2 γ Zr/25 ml tartalmú standarddal összehasonlítva számította ki a minták cirkónium koncentrációját. Méréseinknél a kiértékelést 10—25 γ Zr/25 ml standard sorozathoz viszonyítva végeztük.

Három különböző területről származó szikes talajból vett mintából (Apaj 67/6 szoloncsák szolonyec talaj B szintje, Besenyszög 27 erősen szolonyeces réti talaj B₁ szintje, és Hortobágy I szologyos kerges réti szolonyec B₂ szintje) készült feltárásokhoz a meghatározás előtt, a talajban általában előforduló cirkóniumtartalomnak (SWAINE [28], SZÁDECZKY [29]), 0,01—0,02—0,03—0,04—0,05 % cirkónium koncentrációnak megfelelő, cirkonilklorid oldatot adtunk. A mért értékekből levontuk a talaj cirkónium tartalmát. A meghatározásokat háromszoros ismétlésben végeztük (1. táblázat).

A mérésekből számoltuk a meghatározás hibáját és reprodukálhatóságát [2, 11,17].

1. táblázat

Morin reagenssel végzett cirkónium meghatározás addíciós
mérésének eredményei három ismétlésben

| (1) Talajminta és hozzáadott cirkónium koncentráció % | 1. | 2. | 3. | (2) Átlag |
|---|--------|--------|--------|--------------|
| | mérés | | | |
| A) Apaji talajminta, szoloncesák szolonyec | | | | |
| 0,01 | 0,0090 | 0,0094 | 0,0103 | 0,0096 |
| 0,02 | 0,0218 | 0,0194 | 0,0200 | 0,0204 |
| 0,03 | 0,0326 | 0,0310 | 0,0310 | 0,0315 |
| 0,04 | 0,0452 | 0,0456 | 0,0443 | 0,0450 |
| 0,05 | 0,0530 | 0,0500 | 0,0565 | 0,0532 |
| B) Besenyszögi talaj- minta, szolonyeces réti talaj | | | | |
| 0,01 | 0,0107 | 0,0096 | 0,0096 | 0,0100 |
| 0,02 | 0,0210 | 0,0214 | 0,0200 | 0,0208 |
| 0,03 | 0,0320 | 0,0310 | 0,0330 | 0,0320 |
| 0,04 | 0,0430 | 0,0443 | 0,0390 | 0,0421 |
| 0,05 | 0,0500 | 0,0550 | 0,0501 | 0,0517 |
| C) Hortobágyi talaj- minta, szologyos kérpes réti szolonyec | | | | |
| 0,01 | 0,0102 | 0,0102 | 0,0102 | 0,0102 |
| 0,02 | 0,0214 | 0,0224 | 0,0228 | 0,0222 |
| 0,03 | 0,0320 | 0,0335 | 0,0330 | 0,0328 |
| 0,04 | 0,0447 | 0,0447 | 0,0427 | 0,0440 |
| 0,05 | 0,0537 | 0,0537 | 0,0545 | 0,0540 |

Az egyes mérések hibáját, a valódi értéktől való %-os eltéréssel adtuk meg (2. táblázat), ami 45 mérés átlaga alapján 6,7 %, a maximális értéke pedig 14,0 %. Az adatok értékelésénél figyelembe kell venni, hogy a mérési eredményekben mindig két (a talaj alapanyag és az addíciós minta) meghatározás hibája összegződik. A mérések pontosságát a mérések szórásához hasonlóan a $h_0 = \sqrt{h_1^2 + h_2^2}$ összefüggés alapján számoltuk, ahol a h_0 = összes hiba, h_1 és h_2 az egyes mérések hibája. Az egy mérés pontosságának megfelelő értékek; átlag = 4,8 %, maximális érték = 10,0 %.

A módszer reprodukálhatóságának jellemzésére KOCH, KOCH és DEDICH [15] az F_r értéket adja meg (az F_r -érték a mérésnek a középérték %-ában kifejezett eltérése a középértéktől) maximálisan 5 %-ban. A mérések F_r értékének átlaga 2,8 %, a maximális értéke 7,3 %, az egy mérésre vonatkoztatott értékek pedig 2,0 % és 5,2 %, ami gyakorlatilag megegyezik a módszerben megadott értékkel (2. táblázat).

A mérések reprodukálhatóságának jellemzésére kiszámítottuk a %-os korrigált empirikus szórást (CV-érték) is (2. táblázat), amelynek átlaga 4,0 %, maximális értéke 7,2 %, egy meghatározásra vonatkoztatott értéke pedig 2,8 % és 5,1 %. BALLA [2] szerint nyomelemek meghatározásánál elegendő 5—10 %-os szórású módszert alkalmazni.

A fenti adatok azt mutatják, hogy a cirkónium-morin komplex fluoreszcenciás mérésén alapuló módszer alkalmazható a vizsgálatra kiválasztott és az addíciós módszerrel megvizsgált talajoknál.

2. táblázat

Addíciós mérések hibaszámítása a morin reagenssel végzett cirkónium meghatározásnál

| (1) Talajminta és hozzáadott koncentráció % | (2) Az egyes mérések hibája | | | (3) F _r -érték | | | (4) Korrigált empirikus szórás | |
|--|--------------------------------|------|------|------------------------------|-----|-----|-----------------------------------|-----|
| | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. | x 10 ⁻⁴ | % |
| | mérés | | | | | | | |
| A) Apaji talajminta | | | | | | | | |
| 0,01 | —10,0 | —6,0 | 3,0 | 6,3 | 2,1 | 7,3 | 6,7 | 7,0 |
| 0,02 | —9,0 | —3,0 | 0,0 | 7,0 | 5,0 | 2,0 | 12,5 | 6,1 |
| 0,03 | —8,7 | 3,3 | 3,3 | 3,5 | 1,6 | 1,6 | 9,2 | 2,9 |
| 0,04 | 13,0 | 14,0 | 10,6 | 0,4 | 1,3 | 1,6 | 6,7 | 1,5 |
| 0,05 | 6,0 | 0,0 | 13,0 | 0,4 | 6,0 | 6,0 | 32,5 | 6,1 |
| B) Besenyszögi talajminta | | | | | | | | |
| 0,01 | 7,0 | —4,0 | —4,0 | 7,0 | 4,0 | 4,0 | 6,9 | 7,2 |
| 0,02 | 5,0 | 7,0 | 0,0 | 1,0 | 3,0 | 4,0 | 7,2 | 3,5 |
| 0,03 | 6,6 | 3,3 | 10,0 | 0,0 | 3,1 | 3,1 | 10,0 | 3,1 |
| 0,04 | 7,5 | 10,8 | 2,5 | 2,1 | 2,9 | 7,3 | 14,4 | 5,8 |
| 0,05 | 0,0 | 10,0 | 2,2 | 3,3 | 6,4 | 3,1 | 28,6 | 5,5 |
| C) Hortobágyi talajminta | | | | | | | | |
| 0,01 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 0,02 | 7,0 | 12,0 | 14,0 | 3,6 | 0,9 | 7,2 | 7,2 | 6,9 |
| 0,03 | —6,6 | 11,7 | 10,0 | 2,4 | 2,1 | 0,6 | 7,3 | 2,2 |
| 0,04 | 11,7 | 11,7 | 6,7 | 1,6 | 1,6 | 3,0 | 11,5 | 2,6 |
| 0,05 | 7,4 | 7,4 | 9,0 | 0,6 | 0,6 | 0,9 | 4,6 | 0,9 |
| a) A három sorozat átlaga | 6,7 | | | 2,8 | | | 4,0 | |

(2) A mért értékeknek a valódi érték %-ában kifejezett eltérése a valódi értéktől.

(3) F_r-érték a mérésnek a középérték %-ában kifejezett eltérése a középértéktől.

Vizsgálatok a talajok cirkóniumtartalmának röntgenfluoreszcenciás módszerrel végzett meghatározására

A fényfluoreszcenciás elemzéshez hasonlóan a röntgenfluoreszcenciás módszer alkalmazhatóságát is az addíciós módszerrel vizsgáltuk meg.

A meghatározandó minta alkotórészeinek hatását a vizsgálandó elem sugárzásának intenzitására a különböző szerzők többféleképpen nevezik és értelmezik. A következőkben LIEBHAFSKY et al. (cit. BERTIN [6]) „abszorpciós-gerjesztődési hatás” terminológiáját használjuk. Ezzel a fogalommal a szerzők értelmezik a mintában a primér és szekundér sugárzás abszorpcióját, valamint a minta többi eleme által okozott gerjesztődési hatást is. A csak két elemet tartalmazó mintában is, RASBERRY és HEINRICH [24] szerint a koncentráció-sugárzás relatív intenzitás összefüggés, csak az abszorpciós hatás megléte esetében is, hiperbolikus, és csak szélső értékek esetében lineáris.

Bonyolítja az összefüggést az, hogy a gerjesztődés nem fogható fel egyszerűen negatív abszorpciónak. A fenti összefüggést bizonyítják MITCHEL [20] vizsgálatai is, aki cirkóniumoxidot wolfram-, vanádium-, vas-, titán-, tantál- és niobiumoxid tartalmú mintákban határozott meg. A cirkónium koncentrá-

3. táblázat

A röntgenfluoreszcenciás mérések paraméterei

| (1) Mérési sorozat | (2) Preparatum készítési mód | (3) Gerjesztési | | (4) A mért vonal helye | | | (5) A feltüntetett impulzus beérkezéséhez szükséges idő (sec) volt mérve | | (6) Detektor típusa |
|---|---------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------|-------------|--------|---|------------------------------------|------------------------|
| | | feszültség kV | áram-erősség mA | csúcs | | háttér | csúcs | háttér | |
| | | | | θ° | | | | | |
| I 1,5—0,015% Zr-koncentráció | A | 36 | 25 | 11,24 | 10,74 | | 10 000 | 500 | GM-cső |
| II 0,05—0,01% Zr-koncentráció | B | 30 | 25 | 11,24 | 10,74—11,82 | | 10 000 | 10 000 | GM-cső |
| a) Stroncium hatását korrekcióba vevő mérések | C | Zr-mérése 30 | 25 | 11,24 | 10,74 | 11,82 | 10 000 | 10 000 | GM-cső |
| Sr-mérése | | 30 | 25 | 12,56 | 12,12 | 13,12 | 10 000 | 10 000 | GM-cső |
| b) A műszer reprodukáló képessége | D | Cu K_α sugárzás mérések | 30 | 25 | 22,50 | — | | (300 sec alatti beütés szám mérve) | GM-cső |
| c) A preparatum készítés reprodukálhatóságának mérése | | E | 30 | 25 | 11,24 | 10,74 | 11,82 | 10 000 | 10 000 |
| d) A Sr K_α sugárzás diszkriminálhatóságának vizsgálata a Zr K_α sugárzás mérésekor | F | 30 | 25 | 11,24 | 10,74 | 11,82 | 10 000 | 10 000 | GM-cső |
| | G | 30 | 25 | 11,24 | — | | 1 000 | | Proporcionális cső |
| e) A Zr K_α sugárzás optimális gerjesztési feszültségének beállítása | F | 18—40 | 25 | 11,24 | 10,74 | 11,82 | 1 000 | 1 000 | GM-cső |
| f) A Sr K_α sugárzás optimális gerjesztési feszültségének beállítása | F | 18—40 | 25 | 12,56 | 12,12 | 13,12 | 1 000 | 1 000 | GM-cső |

A minták előkészítési módja

A) 79,5 mg cirkonilkloridot adtunk por alakban, 1,500—150,000 g alapanyaghoz, majd a keveréket pár ml acetonnal összeráztuk, és hagytuk a mintát kiszáradni. B)

1,000 g alapanyaghoz 1–5 ml 100 γ Zr tartalmú oldatot adtunk, majd a mintát kiszárítottuk. C) A „B” módon előkészített mintákhoz 2 ml 500 γ Sr tartalmú oldatot adtunk. D) A mintatartóba rézlemez helyezettünk. E) Az apaji talajmintánál, 1,000 g talajt achát mozsárban való elporítás után hatszoros ismétlésben mértünk. F) Az „E” módon előkészített talajmintához 500–500 γ Zr-t adtunk oldatban. G) 1% stroncium (stroncium-klorid), illetve 1% cirkónium (cirkonilklorid) por alakban adva az Al_2O_3 alapanyaghoz. A Zr K_{α} sugárzás relatív intenzitását 3 mérés átlagából számoltuk, minden esetben újratöltve a mintát.

4. táblázat

A Zr K_{α} röntgenfluoreszcenciás sugárzás relatív intenzitásai különböző alapanyagú sorozatoknál

| (1) Cirkónium kon- centráció % | (2) Apaji | (3) Besenyszögi | (4) Hortobágyi | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | | | SiO ₂ + Sr |
|--------------------------------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|--|-----|-----|-----------------------|
| | talaj | | | | 1. | 2. | 3. | |
| | | | | | sorozat | | | |
| | | | | | ** Relatív intenzitás 10 ⁻⁴ | | | |
| 1,500 | 2250 | 2320 | 2210 | 2570* | | | | |
| 0,750 | 1330 | 1430 | 1356 | 1610* | | | | |
| 0,150 | 328 | 299 | 276 | 404* | | | | |
| 0,075 | 160 | 154 | 180 | 183* | | | | |
| 0,015 | 44 | 46 | 49 | 45* | | | | |
| 0,050 | 108 | 109 | 123 | 121 | 117 | 113 | 107 | 120 |
| 0,040 | 82 | 91 | 83 | 98 | 100 | 91 | 88 | 94 |
| 0,030 | 66 | 73 | 69 | 79 | 65 | 65 | 64 | 74 |
| 0,020 | 37 | 46 | 47 | 55 | 40 | 39 | 37 | 53 |
| 0,010 | 17 | 21 | 22 | 26 | 27 | 20 | 19 | 27 |

$$** I_{rel} = \frac{\frac{I_x}{I_{h_x}} - \frac{I_a}{I_{h_a}}}{\frac{I_{100}}{I_{h_{100}}}}$$

ahol

I_{rel} = a relatív intenzitás;

I_x = a Zr K_{α} sugárzás intenzitása az adott addíciós koncentrációjú mintában;

I_a = a Zr K_{α} sugárzás intenzitása az alapanyagban;

I_{100} = a Zr K_{α} sugárzás intenzitása a 100% cirkonilklorid tartalmú mintában;

$I_{h_x}, I_{h_a}, I_{h_{100}}$ = a 10,74 és 11,82 °C-nál mért háttér sugárzások intenzitásának átlaga az adott addíciós koncentrációjú mintában, az alapanyagban és a 100% cirkonilklorid tartalmú mintában.

* = Az alapanyag cirkónium sugárzásának relatív intenzitása a mérési eredményekből nem volt levonva.

ciója és a fluoreszcenciás sugárzás intenzitása között lineáris összefüggést csak vasoxid matrixban kapott.

Az abszorpciós-gerjesztődési hatás csökkentésére alkalmazható módszereket áttekintve (BERTIN [6]) arra a következtetésre jutottunk, hogy a talajok cirkóniumtartalmának meghatározásánál az abszorpciós-gerjesztődési hatás csökkentésére a csúcs-háttér arány módszert használjuk. Ez a módszer azzal az előnnyel is jár, hogy jelentős mértékben csökkenti a gerjesztő feszültség és áramerősség ingadozásából, valamint a minta szemcse nagyság szerinti heterogenitásából eredő hibákat. A mérésekből a relatív intenzitások [9] számolása előnyösebb. Addíciós vizsgálatainknál 1,5–0,75–0,50–0,075–0,015% (I.

5. táblázat

A koncentráció (x) és a relatív intenzitás (y) között korrelációs és regressziós analízissel számított, lineáris összefüggések

| (1) Keverékek alapanyaga | (2) A lineáris összefüggés egyenlete | (3) Korrelációs koefficiens r | (4) A sorozat jelölése |
|--------------------------------|---|--|------------------------------|
| A) Apaji talaj | $y = 0,0079 + 4,22 \cdot 10^{-6}x$ | 0,997 | I. |
| B) Besenyszögi talaj | $y = 0,0077 + 4,40 \cdot 10^{-6}x$ | 0,994 | I. |
| C) Hortobágyi talaj | $y = 0,0079 + 4,18 \cdot 10^{-6}x$ | 0,993 | I. |
| D) Átlaguk | $y = 0,0078 + 4,27 \cdot 10^{-6}x$ | | |
| E) Szórásnégyzet | $S^2 = 1,5 \cdot 10^{-8} - 2,8 \cdot 10^{-11}x + 1,40 \cdot 10^{-14}x^2$ | | |
| Al ₂ O ₃ | $y = 0,0109 + 4,85 \cdot 10^{-6}x$ | 0,993 | I. |
| A) Apaji talaj | $y = 0,0006 + 6,42 \cdot 10^{-6}x$ | 0,997 | II. |
| B) Besenyszögi talaj | $y = 0,0002 + 6,25 \cdot 10^{-6}x$ | 0,995 | II. |
| C) Hortobágyi talaj | $y = 0,0003 + 6,74 \cdot 10^{-6}x$ | 0,987 | II. |
| D) Átlaguk | $y = 0,0002 + 6,47 \cdot 10^{-6}x$ | | |
| E) Szórásnégyzetük | $S^2 = 1,65 \cdot 10^{-7} + 4,1 \cdot 10^{-11}x + 6,19 \cdot 10^{-14}x^2$ | | |
| SiO ₂ 1. sorozat | $y = 0,0002 + 6,79 \cdot 10^{-6}x$ | 0,990 | II. |
| SiO ₂ 2. sorozat | $y = - 0,0006 + 6,74 \cdot 10^{-6}x$ | 0,998 | II. |
| SiO ₂ 3. sorozat | $y = - 0,0005 + 6,42 \cdot 10^{-6}x$ | 0,998 | II. |
| D) Átlaguk | $y = - 0,0004 + 6,65 \cdot 10^{-6}x$ | | |
| E) Szórásnégyzetük | $S^2 = 4,5 \cdot 10^{-8} + 3,2 \cdot 10^{-11}x + 4,05 \cdot 10^{-14}x^2$ | | |
| Al ₂ O ₃ | $y = 0,0006 + 6,59 \cdot 10^{-6}x$ | 0,997 | II. |
| SiO ₂ + 0,1% Sr | $y = 0,0006 + 6,42 \cdot 10^{-6}x$ | 0,999 | II. |

x = az alapanyaghoz adott cirkonilklorid koncentráció ppm-ben.
y = a Zr K_α sugárzás relatív intenzitása.

sorozat) és 0,05—0,04—0,03—0,02—0,01% (II. sorozat) cirkónium koncentrációnak megfelelő cirkonkloridot adtunk, a cirkónium-morin komplex addíciós vizsgálatainál is használt apaji, besenyszögi és hortobágyi talajmintákhoz. A kisebb cirkónium koncentrációjú II. sorozat, a talajban általában előforduló cirkónium koncentráció tartományban sűríti a vizsgált koncentráció értékeket. A mérési paramétereket a 3. táblázatban adtuk meg. A kisebb cirkónium koncentrációjú sorozatban, a hozzáadandó cirkonilklorid kis mennyisége miatt a hozzáadás nem por alakban, hanem oldatban történt. E sorozatnál minden mintánál 3 külön bemérést és betöltést készítettünk, a mért relatív intenzitások átlagát vettük, és levontuk az alapanyagként használt talaj Zr K_α sugárzás relatív intenzitását. A 4. táblázatban ezeket az értékeket tüntettük fel. Kiszámítottuk a mintához adott cirkónium koncentráció és a Zr K_α sugárzás relatív intenzitásának összefüggéseit lineáris regressziós analízissel (Sváb [27]).

A korrelációs együtthatók (5. táblázat) azt mutatják, hogy az adatok jól követik a lineáris összefüggést, a mérési adatok kevésbé szóróknak. Ez egyben azt is mutatja, hogy a csúcs-háttér arány módszerrel csökkentett abszorpció és gerjesztődési hatás a Zr K_{α} sugárzás relatív intenzitására a megvizsgált talajokban nem számottevő.

A kapott összefüggésekből kiszámítottuk a talajalapanyagú sorozatok átlag egyenletét, különbségegyenletét és szórását (5. és 6. táblázat) az alábbi képletek szerint:

1. A koncentráció- relatív intenzitás összefüggések átlagának számítása:

$$\begin{aligned}\bar{y} &= \frac{y_i + y_j + y_k + \dots + y_n}{n} = \frac{a_i + m_i x + a_j + m_j x + a_k + m_k x + \dots + a_n + m_n x}{n} = \\ &= \frac{a_i + a_j + a_k + \dots + a_n}{n} + \frac{(m_i + m_j + m_k + \dots + m_n)}{n} x = \bar{a} + \bar{m} x\end{aligned}$$

2. A koncentráció — relatív intenzitás összefüggések közötti különbség számítása:

$$dY = Y_i - Y_j = (a_i + m_i x) - (a_j + m_j x) = a_i - a_j + (m_i - m_j)x$$

3. A koncentráció — relatív intenzitás összefüggés átlagtól való eltérésének számítása:

$$dY = y_i - \bar{y} = a_i - \bar{a} + (m_i - \bar{m})x = A_i + M_i x$$

4. A koncentráció — relatív intenzitás összefüggések közötti szórás számítása:

$$\begin{aligned}S &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n D^2}{n-1}} = \\ &= \sqrt{\frac{A_i^2 + A_j^2 + A_k^2 + \dots + A_n^2}{n-1} + 2 \frac{A_i M_i + A_j M_j + A_k M_k + \dots + A_n M_n}{n-1} x +} \\ &\quad + \sqrt{\frac{M_i^2 + M_j^2 + M_k^2 + \dots + M_n^2}{n-1} x^2}\end{aligned}$$

Ahol:

x_i, x_j, x_n = az egyes minták koncentrációja, ppm. cirkonikloridban megadva
 y_i, y_j, y_n = a Zr K_{α} sugárzások relatív intenzitása.

\bar{Y} = a relatív intenzitás átlag értéke

dY = a relatív intenzitás értékek különbsége

DY = a relatív intenzitás érték átlagtól számított különbsége

$a_i, a_j, a_k, a_n, \bar{a}$

A_i, A_j, A_k, A_n

$m_i, m_j, m_k, m_n, \bar{m}$

M_i, M_j, M_k, M_n

n = a mérések száma

} a regressziós és korrelációs analízissel kiszámított állandók.

A szélső koncentráció értékekre számított variációs koefficiensek a következők:

| | | |
|-------------|------------|------------|
| cirkónium % | 1,50—0,015 | 0,05—0,01 |
| cv | 0,64—2,65 | 5,89—19,10 |

6. táblázat

A koncentráció (x) és a relatív intenzitás (y) közötti összefüggések összehasonlító értékelése. Különbségegyenletek

| (1) A keverék alapanyaga | (2) A lineáris összefüggés egyenlete | (3) A sorozat jelölése |
|---|--|------------------------------|
| A) Talajátlag — Al ₂ O ₃ | $dY = 0,0008 - 0,12 \cdot 10^{-6}x$ | II. |
| B) Talajátlag — SiO ₂ átlag | $dY = 0,0006 + 0,17 \cdot 10^{-6}x$ | II. |
| C) SiO ₂ + 0,1% Sr. — átlag | $dY = 0,0010 - 0,23 \cdot 10^{-6}$ | II. |
| D) Talajok átlaga — — SiO ₂ 2. sorozat | $dY = 0,0004 - 0,27 \cdot 10^{-6}x$ | II. |
| E) Talajok átlaga — Al ₂ O ₃ | $dY = 0,0031 - 0,57 \cdot 10^{-6}x$ | II. |

x = az alapanyaghoz adott cirkonilklorid koncentráció ppm.-ben

y = a Zr K_α sugárzás relatív intenzitása (Számítási módját lásd 4. táblázat).

Ezek az értékek az 1,50—0,015% közötti cirkóniumtartalomnál alacsonyak, 0,05—0,01% között pedig a módszer reprodukálhatóságának mértéke körül mozognak (4,22—13,26). Ezek szerint a három területről vett talajminták eltérő összetételéből eredő hatások a Zr K_α sugárzás relatív intenzitására az adott mérési körülmények között kis mértékűek.

A cirkónium koncentráció kiszámítása a standard, összehasonlító görbék alapján történik. A vizsgált talajok főalkotórészei a szilícium és az alumínium vegyületek. Ezért megvizsgáltuk azt, hogy a standard görbékhez készült keverékeknél, alapanyagul SiO₂ vagy Al₂O₃ használata esetén kisebb a zavaró hatás.

A II-es sorozatnak megfelelő cirkónium koncentrációjú Al₂O₃ alt. és SiO₂ alapanyagú összehasonlító görbéket vettünk fel. Mivel a kvarcüveg nyomelem tartalma alacsony [15], ezért a szilícium cirkónium keverékekben kvarcüveget alkalmaztunk. Az alapanyagok eredeti, Zr K_α sugárzás vonalánál mért relatív intenzitásait levontuk. A talajok cirkóniumtartalom — Zr K_α sugárzás relatív intenzitás átlag összefüggése az Al₂O₃ alapanyagú keverékekben mért értékektől nagyobb mértékben tér el, mint a SiO₂ alapanyagú keverék esetében (6. táblázat):

| alapanyagú keverékben | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|-----------------------|--------------------------------|------------------|
| Zr % | 0,05 — 0,01 | 0,05 — 0,01 |
| cv | 8,93 — 38,18 | 0,89 — 14,28 |

Ezek az adatok azt mutatják, hogy jelentősen kisebb hibát követünk el, ha a SiO₂ alapanyagú keverékeket használjuk standard sorozatnak.

A Sr K_β röntgenfluoreszcenciás sugárzás zavaró hatásának csökkentése és korrekcióba vétele

Az addíciós módszer nem tükrözi a sugárzások hullámhosszainak egybeeséséből eredő zavaró hatásokat. ALEXANDER, BEAVERS és JOHNSON [1] is utaltak arra, hogy a Sr K_β sugárzása zavarja a Zr K_α sugárzását. Áttekintve a röntgen spektrumvonalak egybeeséséből eredő zavaró hatás csökkentésének lehetőségeit [6], a gerjesztő feszültség optimális beállítása bizonyult alkalmazhatónak vizsgálatainknál.

Ennek alapján 18 és 40 kV gerjesztő feszültség között 25 mA áramerősségnél határoztuk meg az optimális gerjesztési feszültséget, és a második sorozat méréseit ennél az optimális gerjesztési feszültségnél (30 kV) végeztük.

Megvizsgáltuk azt is, hogy a proporcionális detektor használatánál a küszöb feszültség és a csatorna szélesség megválasztásával elválasztható-e a két sugárzás. A két röntgenfluoreszcenciás sugárzást azonban nem lehetett ez utóbbi módon elválasztani az általunk használt Tur M 62-es készüléknel.

A zavaró hatást korrekcióba vételre megmértük a Sr K_β /Sr K_α sugárzások relatív intenzitás arányát, 0,1 % stroncium koncentrációjú, SiO_2 alapanyagú mintában. Megvizsgáltuk így azt is, hogy 0,1 % stroncium korrekcióba vételénél mekkora hiba lép fel a SiO_2 alapanyagú keverékben, 0,05–0,01 % cirkóniumtartalom mérésénél. A három SiO_2 alapanyagú keverékből számított átlaghoz viszonyított %-os eltérések a következők:

| | | | | | |
|---------------|------|------|-------|-------|-------|
| cirkónium %: | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| %-os eltérés: | 5,22 | 7,77 | 12,12 | 18,99 | 47,37 |

Látható, hogy ez az eltérés jelentős mértékű, annak megfelelően, hogy a mérésnél már négyszeres mérési hiba összegződik (a mintában a Sr K_α és Zr K_α és a SiO_2 alapanyagban a Sr K_β és Sr K_α sugárzás relatív intenzitás méréseinek a hibája).

A fenti adatok azt mutatják, hogy a Sr K_β sugárzás zavaró hatása csak igen nagy hibaszázalékkal terheltén vehető korrekcióba.

A zavaró hatások a Zr K_β sugárzás mérésével sem küszöbölhetők ki, mert ott egyrészt egyéb röntgenspektrum vonalak (Mo K_α) zavaró hatásával kell kell számolni [10, 22, 32], másrészt K_β sugárzás jóval kisebb (kb. tizedrésznyi) intenzitása miatt a mérés hibája várhatóan jóval nagyobb lesz, sőt az alábbiakban ismertetett számításaink azt mutatják, hogy Zr K_β sugárzás mérésekor a 0,05–0,01 % cirkónium koncentráció már a kimutathatósági határ alatt van. A kimutathatósági határt a $\Theta = 10,74^\circ$ -nál mért háttér szórásának háromszorosával jellemeztük, ami az apaji, besenyszögi és hortobágyi talajoknál 0,564–0,691 cps között változik. A Zr K_α sugárzásnál a nettó intenzitásnak és a kimutathatósági határnak a hányadosa (cps-ben megadva) 0,05 % koncentrációnál 8,01–10,21, 0,01 % koncentrációnál pedig 1,13–1,21 között változik. A K_β sugárzások intenzitása tizede a K_α sugárzásokénak, tehát ezek az értékek a Zr K_α sugárzás mérésekor egy a 0,05 % koncentrációhoz tartozó érték kivételével várhatóan 1, azaz a kimutathatósági határ alá esnek.

A mérések reprodukálhatósága:

A mérések reprodukálhatóságát, a három SiO_2 alapanyagú keverékben mért értékeknek átlaguktól számított szórásával jellemeztük (5. táblázat). A cv-értékek 4,22 és 13,20 % között változtak. Meghatároztuk az apaji talajminta esetén 6 párhuzamos betöltésben a Zr K_α sugárzás relatív intenzitásának variációs koefficiensét is (4,02 %). Az apaji talajmintához 0,05 % cirkóniumot adva a mérés variációs koefficiense 6,51 % volt, mely érték a standard mintákban jelzi a mérések reprodukálhatóságát.

A fentiekből látható, hogy az egyes mérések reprodukálhatósága a nyom-elem vizsgálatoknál még elfogadható 10 % [2] körül mozog, ennél nagyobb mértékű hiba csak ott jelentkezik, ahol több mérés hibája összegződik (pl. Sr K_β sugárzás korrekcióba vételénél).

A cirkónium fényfluoreszcenciás és röntgenfluoreszcenciás meghatározási módszerek összehasonlító értékelése.

A két módszert összehasonlítva megállapítható, hogy a röntgenfluoreszcenciás elemzés reprodukálhatósága (egy mérésre vonatkoztatott variációs koefficiensnek szélső értékei 3,0—9,3 %) rosszabb mint a fényfluoreszcenciás elemzés (cv = 0,0—5,1).

A röntgenfluoreszcenciás elemzésnél zavar a Sr K_β sugárzás, illetve ennek a korrekcióba vétele jelentős hibát okoz. A röntgenfluoreszcenciás módszer kevésbé munkaigényes, de időigényesebb (egy meghatározás ideje, 6,5—9 óra között van) mint a fényfluoreszcenciás módszer.

7. táblázat

Apaji szoloncsákos kérges réti szolonyec talaj cirkónium és ellenálló ásvány eloszlásának összehasonlítása

| (1) Mintavétel szintje, és mélysége cm | (2) Zr-fény fluoreszcenciás meghatározása | | (3) A Zr-röntgen- fluoreszcenciás meghatározása Zr % | (4) Gránát Csillám | |
|--|--|---------------------|--|-------------------------|------|
| | A mérés valószínű értéke % Zr | Szélső értékek % Zr | | index | |
| A szint, 0—2 | 0,0209 ± 0,0038 | 0,0171—0,0248 | 0,0190 | 0,01 | 0,03 |
| B ₁ 3—14 | 0,0252 ± 0,0000 | 0,0252—0,0252 | 0,0276 | 0,01 | 0,14 |
| BC 30—50 | 0,0131 ± 0,0003 | 0,0123—0,0139 | 0,0140 | 0,001 | 0,03 |
| C 50—70 | 0,0128 ± 0,0005 | 0,0123—0,0133 | 0,0110 | 0,001 | 0,05 |

(2) Három párhuzamos mérés eredményéből számítva Student próbával (BALLA [2])

(3) Csak két mérésből számítva.

(4) SZENDREI [30] módszerével meghatározva.

A két módszerrel meghatároztuk az apaji, szoloncsákos kérges réti szolonyec talaj szelvényben a cirkónium eloszlását. A két módszerrel kapott eredményeket egymáshoz és a mikroszkópos vizsgálat eredményeihez hasonlítva (7. táblázat) megállapítható, hogy az eredményekből az anyakőzet heterogenitására azonos következtetés, a B₁ és BC szintek közötti anyakőzet változás vonható le.

Összefoglalás

A talajok anyakőzetének homogenitását leggyakrabban a talajszelvény cirkónium eloszlása alapján ítélik meg. A talajok cirkóniumtartalmának meghatározására egy fényfluoreszcenciás és egy röntgenfluoreszcenciás módszert próbáltunk ki. A módszer talajvizsgálatokra való alkalmazhatóságát addíciós módszerrel, a talajokban előforduló cirkónium koncentrációnak (0,01–0,05 % Zr) megfelelő mennyiségű cirkóniumkloridot adva a talaj alapanyaghoz, ellenőriztük három különböző területről származó szikes talajszelvényből vett egy-egy mintán. Az eredmények alapján a fényfluoreszcenciás és a röntgenfluoreszcenciás módszer összehasonlító értékelését adtuk és a szoloncsákos kérges réti szolonyec talaj cirkónium eloszlását megvizsgálva összehasonlítottuk az ellenálló ásványok mikroszkópos vizsgálatával kapott eredményekkel is.

Irodalom

- [1] ALEXANDER, J. D., BEAVERS, A. H. & JOHNSON, P. R.: Zirconium content of coarse silt in loess and till of Wisconsin age in Northern Illinois. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **26**. 189–191. 1962.
- [2] BALLA, J.: Az elemzések eredményei és a hibaszámítás elemei. In: ERDEY, L. & MÁZOR, L.: Analitikai kézikönyv. Műszaki Kiadó. Budapest. 1974.
- [3] BARSHAD, I.: Chemistry of soil development. In: BEAR F. E.: *Chemistry of Soil*. Reinhold. New York. 1964.
- [4] BEAVERS, A. H.: Use of X-ray spectrographic analysis for the study of soil genesis. *Trans. 7th Int. Congr. Soil Sci. Soc. Madison.* **2**. 1–9. 1960.
- [5] BEAVERS, A. H., FREUERBACHER, I. B. & JOHNSON, P. R.: CaO–ZrO₂ molar ratios as an index of weathering. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27**. 408–412. 1963.
- [6] BERTIN, E. P.: *Principles and Practice of X-Ray Spectrographic Analysis*. Plenum New York–London. 1974.
- [7] BREWER, R.: *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. Wiley. New York. 1964.
- [8] CHAPMAN, S. L. & HORN, M. E.: Parent material uniformity and origin of silty soils in North-West Arkansas, based on zirconium-titanium contents. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**. 265–272. 1968.
- [9] CHILDS, C. W. & FURKERT, R. J.: The relative-intensity method of X-ray fluorescence analysis and its application to soils and rocks. *Geoderma*. **11**. 67–72. 1974.
- [10] ELWELL, W. T. & WOOD, D. F.: *Analytical chemistry of molybdenum and tungsten*. Pergamon. Oxford. 1971.
- [11] ERDEY L.: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei. I–III. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1960.
- [12] FANNING, D. S. & JACKSON, M. L.: Zirconium content of coarse silt from some Wisconsin soils and sediments. *Soil Sci.* **103**. 253–260. 1967.
- [13] GEIGER, A. R. & SANDELL, E. B.: Fluorimetric determination of zirconium with morin. *Anal. Chim. Acta.* **16**. 346–354. 1957.
- [14] KHAN, D. H.: Studies on translocation of chemical constituents some red-brown soils, terra-rossas and redzinas, using zirconium as a weathering index. *Soil Sci.* **88**. 196–200. 1959.
- [15] KOCH, O. G., KOCH, G. A. & DEDICH, G. A.: *Handbuch der Spurenanalyse*. Springer. Berlin. 1974.
- [16] KOLTHOFF, M. I., ELVING, P. J. & SANDEL, E. B. (ed): *Treatise on analytical chemistry*. Interscience New-York. II. sorozat. **5**. 1961.
- [17] MÁZOR, L.: Analitikai zsebkönyv. Műszaki Kiadó. Budapest. 1966.
- [18] MARSHALL, C. E.: Petrographic method for the study of soil formation processes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **5**. 100–103. 1940.
- [19] MARSHALL, C. E. & HASEMAN, I. E.: The quantitative evaluation of soil formation and development by heavy mineral studies. A Grundy silt loam profile. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **7**. 448–453. 1942.

- [20] MITCHEL, B. J.: X-ray spectrographic determination of zirconium, tungsten, vanadium, iron, titanium, tantalum and niobium oxides. *Anal. Chem.* **32**. 1652—56. 1960.
- [21] MUKHERJI, A. K.: Analytical chemistry of zirconium and hafnium. Pergamon. Oxford. 1970
- [22] NORRISH, K. & CHAPPELL, B.: X-ray fluorescence spectrography. In: ZUSSMAN, J. ed.: Physical Methods in Determinative Mineralogy. Acad. Press. London. 1967.
- [23] OERTEL, A. C. & BLACBURN, G.: Pedogenesis of a solodized solonetz based on duplicate soil profiles. *Austr. J. Soil Res.* **8**. 59—70. 1970.
- [24] RASBERRY, S. D. & HEINRICH, K. F. J.: Computations for Quantitative X-ray fluorescence analysis in the presence of interelement effects. *Coll. Spectrosc. Intern.* XVI. Heidelberg. 1971. 1. 337—342. Hilger. London. 1971.
- [25] SCHNEER, A. & HALMOS, T.: A cirkónium morin rendszer vizsgálata. *Magyar Kémiai Folyóirat.* **64**. 371—376. 1958.
- [26] SUDOM, M. D. & St. ARNAYD, R. I.: Use of quartz, zirconium and titanium as indices in pedological studies. *Canad. J. Soil Sci.* **51**. 385—296. 1971.
- [27] SVÁB, J.: Statisztikai módszerek mezőgazdasági kutatók számára. Mezőgazd. Kiadó. Budapest, 1961.
- [28] SWAINE, D. J.: The trace element content of soils. *Comm. Agric. Bur. England.* 1955.
- [29] SZÁDECZKY, K. E.: Geokémia. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1954.
- [30] SZENDREI, G.: Kiskunsági talajok ellenálló ásványainak vizsgálata mikroszkóppal. *Agrokémia és Talajtan.* **19**. 137—146. 1970.
- [31] SZENDREI, G.: A földtan szerepe a talajtanban és a földtani tényezők szerepe a talajképződésben. Kézirat. Budapest. 1974.
- [32] WEDEPOHL, K. H.: Röntgenspektralanalyse von geochemischen Proben. *Vortr. Informationstagung d.C.H.F. Müller A. G. Hamburg in Darmstadt.* 1958.
- [33] WILD, A.: Loss of zirconium from soils derived from granite. *Austr. J. Agric. Res.* **12**. 300—305. 1961.

Érkezett: 1977. július 25.

Studies on the Zirconium Determinations in Soils

G. SZENDREI

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

To determine the primary or secondary origin of the soil minerals, the investigation of the parent material homogeneity is necessary, following our approximation to solve the question The parent material homogeneity of the soils is generally estimated by the zirconium distribution in the profile. For the determination of the zirconium content in soils a fluorimetric (GEIGER and SANDELL, [13]) and an X-ray spectrometric method were tried to apply. The applicability of the method was controlled by the additive method, adding different amounts of zirconyl chloride equal to the zirconium concentrations commonly occurring in soils (0,01—0,05% Zr) to the soil matrices taken from salt affected soils of three different regions. From the data of the fluorimetric analysis the accuracy and reproducibility were calculated. Concerning the X-ray spectrographic determination the additive method proved that the relationship between the zirconium concentration and relative intensity of Zr K_{α} radiation is linear at the given measuring parameters, using peak-background ratio method. Consequently a considerable adsorption-excitation effect did not play role, among the data determined in the samples taken from the salt affected soils of different regions.

Comparing the measurements carried out in different matrices, a larger difference was found between the data of the Al_2O_3 matrix and the average of soil matrices than between the SiO_2 matrix and the average of soil matrices, therefore it is advisable to use SiO_2 matrix in the standards. Sr K_{β} X-rays interfere Zr K_{α} radiation. The two radiations

could not be separated by pulse height selection with the given apparatus, therefore the extent of the Sr K_{β} radiation interference, the way how to correct it measuring Sr K_{α} radiation and the measure of the error were investigated. It was a considerable error, because in these determinations the errors of more namely four measurements summed up. The interference of the Sr could not be avoided measuring the Zr K_{β} radiation, because concerning Zr K_{β} radiation the investigated range of concentration is below the detection limit at the given measuring parameters.

In SiO_2 matrix the reproducibility of the X-ray spectrographic method was determined as well.

Finally a comparative evaluation of the fluorimetric and X-ray spectrographic methods was given.

Table 1. The data, from three repetitions, of the additive method for the zirconium determination with morin. (1) Soils investigated and the added concentrations of zirconium, %. A) Solonchak-solonetz. B) Solonetz-like meadow soil. C) Solodized crusty meadow solonetz. (2) Average.

Table 2. Calculations of errors for the additive method of zirconium determination with morin. (1) Soils investigated and the added concentrations of zirconium, %. Marking of soil samples A, B, C see Table 1. (2) Error of one measurement, the deviation between measured and real values, calculated as the percentage of the real value, 1, 2, 3 measurements. (3) F_r value, 1, 2, 3 measurements. (F_r value is the deviation between the measured value and the average, expressed as the percentage of the average). (4) Standard deviation, $\times 10^{-4}$ and variation coefficients.

Table 3. The parameters of the X-ray spectrographic analysis (The relative intensity of Zr K_{α} radiation was calculated as an average of 3 measurements, refilling the sample holder was done in each case). (1) Series of measurements. I. serie (added concentration of Zr: 1,5–0,015%); II. serie (added concentration of Zr: 0,05–0,01%). a) Measurements involving Sr correction, Zr measurement, Sr measurement. b) Measurements for the reproducibility of the apparatus (detection of the Cu K_{α} radiation). c) The determination of the reproducibility of the preparation. d) The investigation of the possibility to separate Sr K_{β} and Zr K_{α} radiations by pulse height selections. e) The optimization of the parameters for Zr K_{α} excitation. f) The optimization of the parameters for Sr K_{α} excitation.

The methods of sample preparation: A) 79,5 mg pulverized zirconylchloride was added to 1,500–150,00 g matrix and the mixtures were shaken with few ml acetone and were left to dry out. B) 1–5 ml of 100 γ Zr/ml solution was added to 1,000 g matrix and the sample was left to dry. C) To the sample, treated as „B”, 2 ml solution of concentration 500 γ Sr/ml was added. D) Copper plate was placed into the sample holder. E) 1,000 g sample form solonchak-solonetz soil was ground in an agate mortar and was mesured in sixfold repetition. F) To the samples, treated as „E” 500–500 γ Zr was added in solution. G) Pulverized 1% stroncium (stroncium chloride) and 1% zirconium (zirconylchloride) were added to Al_2O_3 matrix.

Table 4. The relative intensity of Zr K_{α} radiation in different matrices. (1) Zirconium concentration, %. (2) Solonchak-solonetz soil. (3) Solonchak-like meadow soil. (4) Solodized crusty meadow solonetz soil.

I_{rel} = relative intensity, I_x = intensity of Zr K_{α} radiation in the sample, I_a = intensity of Zr K_{α} radiation in the matrix, I_{100} = intensity of Zr K_{α} radiation in the pure zirconylchloride, I_{h_2} , I_{h_a} , $I_{h_{100}}$ = the averages of the background intensities measured at 10,74° and 11,82°, in sample, matrix and pure zirconylchloride, respectively.

* = the relative intensity of the Zr K_{α} radiation of the matrix was not subtracted from the measured value.

Table 5. The linear relationships between the concentrations (x) and relative intensities (y) calculated with correlation and regression analysis. (1) Matrices. Marking A, B, C see Table 1. D) Averages, E) Quadratic value of deviation. (2) Equations of the linear relationships. (3) Correlation coefficients, r. (4) Marks of series.

x = the zirconium concentration added to the matrix, ppm.

y = relative intensity of Zr K_{α} radiation.

Table 6. Comprehensive evaluation of the relationships between the concentrations (x) and relative intensities (y). (1) Matrices. A) Average of soil matrices- Al_2O_3 . B) Average of soil matrices- SiO_2 average. C) $\text{SiO}_2 + 0,1\%$ Sr- SiO_2 average. D) Average of soil matrices SiO_2 2. serie. E) Average of soil matrices- Al_2O_3 . (2) Equations of the linear relationships. (3) Marking of the series. x = the zirconium concentration added to the matrix, ppm. y = relative intensity of Zr K_{α} radiation.

Table 7. Comparison of the zirconium and resistant mineral distributions in the solonchak-like crusty meadow solonetz soil from Apaj. (1) Sampling; genetic horizons and depth. (2) Fluorimetric determination of zirconium, Zr% (calculated from three repetitions by Student probe [2].) probable and extrem values. (3) X-ray spectrographic determination of zirconium, Zr % calculated from only two measurements. (4) Garnet and mica indices (determined by Szendrei's method [30]).

Untersuchungen zwecks Bestimmung des Zr-Gehaltes im Boden

G. SZENDREI

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Um entscheiden zu können, ob die Bodenminerale primären oder sekundären Ursprungs sind, ist bei der durch uns angewandten Annäherungsmethode eine Untersuchung der Homogenität des Muttergesteins notwendig. Die Homogenität des Muttergesteins wird in den meisten Fällen durch die Verteilung von Zr im Bodenprofil festgestellt. Zur Bestimmung des Zr-Gehaltes wurde eine Lichtfluoreszenzmethode [nach GEIGER und SANDELL] [13] und eine Röntgenfluoreszenzmethode verwendet. Die Verwendbarkeit der Methoden für Bodenuntersuchungen wurde durch die sog. Additionsmethode kontrolliert, indem zur im Boden im allgemeinen vorkommenden Zr-Menge (0,01—0,05% Zr) eine in die gleiche Größenordnung fallende Zr-Menge enthaltende Zr-Chlorid-Lösung drei, von verschiedenen Orten stammenden Szikbodenproben hinzugefügt wurde. Aus den Messergebnissen der Lichtfluoreszenzmethode wurde der Fehler und die Reproduzierbarkeit der Bestimmung berechnet. Im Falle der Röntgenfluoreszenzmethode bewiesen die Additionsmessungen, dass — bei den gegebenen Parametern die Berechnung der Proportionen der Spitzen- und Hintergrundwerte angewendet — die Zusammenhänge zwischen der Zr-Konzentration und der relativen Intensität der Zr K_{α} -Strahlung linear sind, demzufolge eine bedeutendere Absorptions-Induktionswirkung nicht auftritt, und dass unter den Werten den von 3 verschiedenen Orten stammenden Proben keine bedeutsame Abweichung besteht. Die Messung wurde in Mischungen von verschiedener Zusammensetzung vorgenommen, wobei festgestellt wurde, dass die in der Standardserie der Al_2O_3 enthaltenden Mischung gemessenen Werte von den im Boden gemessenen Durchschnittswerten in grösserem Masse abweichen, als diejenigen der mit SiO_2 hergestellten Standardserie, weshalb es besser ist für die Vergleichsbestimmungen die letztere zu verwenden.

Die Zr K_{α} -Strahlung wird durch die Sr K_{β} -Strahlung gestört. Unter den bestehenden Messungsumständen konnten die beiden Strahlungen durch Diskrimination voneinander nicht getrennt werden, weshalb untersucht wurde, wie gross die Störung der Sr K_{β} -Strahlung ist, wie die Störungswirkung durch die Messung der Sr K_{α} -Strahlung in Korrektur genommen werden kann und wie gross der auftretende Fehler ist. Der Fehler war bedeutend, was dadurch verursacht wurde, dass bereits die Fehler von 4 Messungen summiert wurden. Die Störung der Sr K_{β} -Strahlung kann auch dadurch nicht vermindert werden, dass die Strahlungsintensität von Zr K_{β} gemessen wird, weil der untersuchte Konzentrationsbereich bei den gegebenen Messungsparametern unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit liegt.

In den SiO_2 -Standardmischungen wurde auch die Reproduzierbarkeit der Röntgenfluoreszenzmethode festgestellt.

Schliesslich wurde eine vergleichende Auswertung der Lichtfluoreszenz- und der Röntgenfluoreszenzmethode angeführt.

Tab. 1. Resultate der mit Addition durchgeführten Zirkoniumbestimmung mit dem Reagens nach Morin, in drei Wiederholungen. (1) Bodenproben und die zugefügten Zr-Konzentrationen, %. A) Solonchak-Solonetz, B) Solonisierte Wiesenboden, C) Verkrusteter Solodj-Wiesensolonetzboden. (2) Mittelwert.

Tab. 2. Fehlerberechnung im Falle der mit Addition durchgeführten Zirkoniumbestimmung mit dem Reagens nach Morin. (1) Bodenproben und die zugefügten Zr-Konzentrationen, %. Bezeichnung der Bodenproben s. Tab. 1. A), B), C). (2) Fehler der einzelnen Messungen, im % des wirklichen Wertes ausgedrückte Abweichung der gemessenen Werte vom wirklichen Wert. 1. 2. 3. Messung. (3) F_r -Wert, 1. 2. 3. Messung. (Der F_r -Wert

ist die in % des Mittelwertes ausgedrückte Abweichung vom Mittelwert). (4) Korrigierte empirische Streuung $\times 10^{-4}$ und die in % ausgedrückte korrigierte empirische Streuung.

Tab. 3. Parameter der Röntgenfluoreszenzmessungen (Die relative Intensität der Zr- K_{α} -Strahlung wurde aus dem Mittelwert von 3 Messungen berechnet, wobei jedesmal die Probe aufs Neue in den Probenbehälter gefüllt wurde.) (1) Mess-serie: Serie I. (Zr-Konzentration 1,5–0,015%); Serie II. (Zr-Konzentration 0,05–0,01%); a) Messungen bei denen das Strontium in Korrektur genommen wurde, Zr-Messungen, Sr-Messungen. b) Messung der Reproduktionsfähigkeit des Instrumentes (Messung der Cu K_{α} Strahlung), c) Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Herstellung des Präparates, d) Untersuchung der Diskriminierbarkeit der Sr K_{α} -Strahlung bei Messung der Zr K_{α} -Strahlung, e) Einstellung der optimalen Induktions-spannung der Zr K_{α} -Strahlung, f) Einstellung der optimalen Induktionsspannung der Sr K_{α} -Strahlung.

Herstellung des Präparates: A) 79,5 mg Zirkoniumchlorid wurden dem Untersuchungsmaterial von 1,500–150,000 g in Pulverform hinzugefügt, darauf wurde die Mischung mit einigen ml Aceton durchgeschüttelt und die Probe wurde austrocknen lassen. B) Zu 1,000 g Untersuchungsmaterial wurden 100 γ in 1–5 ml hergestellter Zr-Lösung hinzugefügt und die Probe wurde getrocknet. C) Den nach „B“ vorbereiteten Proben wurden 2 ml 500 γ Sr enthaltende Lösung hinzugefügt. D) In den Probenbehälter wurde eine Kupferplatte hineingelegt. E) Bei der aus dem Solontschak-Solonetzboden entnommenen Probe wurde die Bestimmung, nach Verpulvern einer Menge von 1,000 g in einem Achatmörser, 6-mal wiederholt. F) Der nach „E“ vorbereiteten Probe wurden je 500 γ Zr in Lösung hinzugefügt. G) 1% Strontium (als Strontiumchlorid), bzw. 1% Zirkonium (als Zirkoniumchlorid) wurde dem Al_2O_3 -haltigen Verdünnungsmittel in Pulverform hinzugefügt.

Tab. 4. Relative Intensitäten der Zr K_{α} Röntgenfluoreszenzstrahlung bei Serien mit verschiedenem Grundstoff. (1) Zr-Konzentration, %. (2) Solontschak-Solonetzboden, (3) Solonisierter Wiesenboden, (4) Verkrusteter Solodj-Wiesensolonetzboden. I_{rel} = relative Intensität, I_x = Intensität der Zr K_{α} -Strahlung in der Probe mit einer gegebenen Additionskonzentration, I_a = Intensität der Zr K_{α} -Strahlung im Grundstoff, I_{100} = Intensität der Zr K_{α} -Strahlung in der Probe mit 100% Zirkonilchlorid-Gehalt. I_{h_2} , I_{h_1} , $I_{h_{100}}$ = Durchschnittsintensität der bei 10,74 und 11,82 °C gemessenen Hintergrundstrahlung in der untersuchten Probe mit einer gegebenen Additionskonzentration, im Grundstoff und in der Probe mit einem 100%igen Zirkonilchloridgehalt. * = Die relative Intensität der Zr-Strahlung des Grundstoffes wurde von den Messergebnissen nicht abgezogen

Tab. 5. Lineare Zusammenhänge zwischen der Konzentration (x) und der relativen Intensität (y) mittels Korrelations- und Regressionsanalysen berechnet. (1) Grundstoff der Mischungen: Bodenproben A), B, C), s. unter Tab. 1. D) Mittelwerte. E) Quadratwert der Streuung. (2) Gleichung des linearen Zusammenhanges. (3) Korrelationskoeffizient, r. (4) Bezeichnung der Serie. x = dem Grundstoff hinzugefügte Zirkonilchlorid Konzentration in ppm, y = Relative Intensität der Zr K_{α} -Strahlung.

Tab. 6. Vergleichende Auswertung der Zusammenhänge zwischen der Konzentration (x) und der relativen Intensität (y). Differenzgleichungen. (1) Grundstoff der Mischungen: (Bezeichnung der Serien) A) Durchschnittliche Bodenprobe- Al_2O_3 , B) Durchschnittliche Bodenprobe – SiO_2 -Durchschnitt, C) $SiO_2 + 0,1\%$ Sr-Durchschnitt, D) Durchschnittliche Bodenproben – SiO_2 , 2. Serie, E) Durchschnittliche Bodenproben – Al_2O_3 . (2) Gleichung des linearen Zusammenhanges. (3) Bezeichnung der Serie. x = die zum Grundstoff hinzugefügte Zirkonilchlorid-Konzentration in ppm, y = relative Intensität der Zr K_{α} -Strahlung.

Tab. 7. Vergleich zwischen der Verteilung von Zirkonium und von nicht verwitternden Mineralien in einem verkrusteten Solontschak-Wiesensolonetzboden von Apaj. (1) Horizont und Tiefe der Probenahme, cm. (2) Lichtfluoreszenzbestimmung des Zirkoniums, wahrscheinliche und Grenzwerte der Messungen, Zr% (aus dem Resultat dreier parallelen Messungen berechnet mittels Student-Probe (2)). (3) Bestimmung des Zirkoniums mittels Röntgenfluoreszenzmessung, Zr% (aufgrund von nur zwei Messungen berechnet). (4) Granit- und Glimmerindexwert (bestimmt durch die Methode nach Szendrei(30)).

Анализы для определения содержания циркона в почве

Г. СЕНДРЕИ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии ВАН, Будапешт

Резюме

В использованном нами методе приближения для решения вопроса являются ли минералы почвы первичными или вторичными, необходимо изучать гомогенность почвообразующих пород. О гомогенности почвообразующих пород чаще всего судят по распределению циркона в почвенном профиле. Для определения содержания циркона использовали световую флуоресцентный и рентгенофлуоресцентный методы GEIGER и SANDELL [13]. Пригодность метода для почвенных исследований проверили аддитивным методом на образцах, взятых из разрезов засоленных почв с трех различных территорий, прибавляя к основному почвенному материалу количество хлористого циркона, соответствующее концентрации его обычного содержания в почвах (0,01—0,05%). Из замеров, проведенных методом световой флуоресценции, рассчитали ошибки определения и воспроизводимость результатов. Аддитивные измерения при рентгенофлуоресценции показали, что при данных параметрах измерения, используя метод пиковых фонов, зависимости между концентрацией циркона и относительной интенсивностью излучения $Zr K_{\alpha}$ являются линейными, то-есть, не наблюдали значительного адсорбционно-индуктивного влияния и разниц между величинами, определенными для почвенных образцов, взятых с трех различных территорий. Проводя измерения в смесях трех различных основных материалов нашли, что в серии, где основным материалом являлась Al_2O_3 , величины в большей степени различаются от средних величин определенных в почвах, чем в серии с SiO_2 , поэтому для сравнительной стандартной серии лучше использовать серию с SiO_2 -основой.

Излучение $Sr K_{\beta}$ мешает излучению $Zr K_{\alpha}$. В данных условиях определения, дискриминацией нельзя было разделить два излучения, поэтому определяли величину мешающего влияния излучения K_{β} , возможность его учета измерением излучения $Sr K_{\alpha}$ и размер ошибки определения. Ошибка была довольно значительной по причине того, что в это время суммировались ошибки четырех измерений. Избежать мешающего влияния излучения $Sr K_{\beta}$ нельзя, даже в том случае, если измеряем интенсивность излучения $Zr K_{\beta}$, поскольку изучаемый предел концентрации, при данных параметрах измерения, лежит ниже границы определяемости.

В смесях с основным материалом SiO_2 определили и воспроизводимость метода рентгенофлуоресценции.

Провели также сравнительное изучение методов световой и рентгено-флуоресценции.

Табл. 1. Результаты аддитивных измерений (в трех повторностях) при определении циркона, проведенных с реагентом Морин. (1) Почвенный образец и количество прибавленного циркона, %. А) Солончак-солонец, В) Солонцеватая луговая почва, С) Осолоделый корковый солонец. (2) Среднее.

Табл. 2. Вычисление ошибки аддитивных измерений при определении циркона реагентом морин. (1) Почвенный образец и концентрации прибавленного циркона, %. Обозначение почвенных образцов А. В. С. смотри в таблице 1. (2) Ошибки отдельных измерений, расхождение измеренных величин от действительных, выраженное в % от действительных величин, 1.2.3. измерение. (3) Величины F 1.2.3. измерений. (Величина F расхождение от средних величин, выраженное в % от средних величин измерений). 4. Исправленное эмпирическое рассеивание, $\times 10^{-4}$ и в %.

Табл. 3. Параметры рентгенофлуоресцентных измерений. (Относительную интенсивность излучения $Zr K_{\alpha}$ рассчитали по средним величинам трех измерений, пополюя образцы в каждом случае.) (1) Серии измерений: I. серия (концентрация циркона 1,5—0,015%). II. серия (концентрация циркона 0,05—0,01%). а) Измерения с поправкой на стронций, измерения циркона, стронция. б) Измерения воспроизводимости прибора (измерение излучения $Sr K_{\alpha}$), с) Измерение воспроизводимости приготовления препарата, д) Изучение возможности дискриминации излучения $Sr K_{\beta}$ в момент измерения излучения $Zr K_{\alpha}$, е) Установление оптимального возбуждения напряжения излучения $Zr K_{\alpha}$, ф) Установление оптимального возбуждения напряжения излучения $Sr K_{\alpha}$.

Способ приготовления препарата: А) 79,5 мг хлористого циркона в порошкообразной форме прибавляем к 1,500—150,000 г основного материала, затем смесь взбалтываем с несколькими мл ацетона и оставляем для высыхания. В) К 1,000 г основного материала

прибавляем раствор, содержащий 100 γ циркона (1–5 мл), затем образцы высушиваем. С) К образцам, подготовленным методом «В», прибавляем 2 мл раствора, содержащего 500 γ стронция. D) В держатель для образца помещаем медную пластину. E) В 1,000 г образца, взятого из солончака-солонца, после растирания в агатовой ступке, провели измерения в шестикратной повторности. F) К почвенному образцу, подготовленному методом «Е» прибавляем 500–500 раствор циркона. G) 1% стронций (хлористый стронций) или 1% циркона (хлористый циркон) в виде порошка прибавляем к Al_2O_3 разбавляющему веществу.

Табл. 4. Относительная интенсивность рентгенфлуоресцентного излучения ZrK_{α} в сериях с различным основным материалом. (1) Концентрация циркона, %. (2) Солончак-солонец. (3) Солонцеватая луговая почва. (4) Осолоделый корковый луговой солонец. I_{rel} = относительная интенсивность, I_x = интенсивность излучения ZrK_{α} в образцах с определенной аддиционной концентрацией. I_a = интенсивность излучения ZrK_{α} в основных материалах, I_{100} = интенсивность излучения ZrK_{α} в образцах со 100% содержанием хлористого циркона, I_{h_z} , I_{h_a} , $I_{h_{100}}$ = средняя интенсивность излучения фона, измеренная при 10,74 и 11,82° в образцах определенной аддиционной концентрации, в основном материале и в образцах со 100%-ым содержанием хлористого циркона. * = относительную интенсивность излучения циркона основного материала не вычитали из результатов измерений.

Табл. 5. Корреляционные и линейные, рассчитанные на основе регрессионного анализа зависимости между концентрацией (x) и относительной интенсивностью (y). (1) Смеси основного материала. Почвенные образцы А, В, С смотри в таблице 7. D) Средние. E) Квадратичное рассеивание. (3) Коэффициент корреляции, r (4) Обозначение серии, x = концентрация хлористого циркона прибавленного к основному материалу, в ппм. y = относительная интенсивность излучения ZrK_{α} .

Табл. 6. Сравнительная оценка зависимости между концентрацией (x) и относительной интенсивностью (y). Уравнения разниц. (1) Смеси основных материалов. A) Средние образцы почвы — Al_2O_3 . B) Средние почвенные образцы — среднее SiO_2 . C) $SiO_2 + 0,1\% Sr$. D) Средние почвенные образцы — SiO_2 — 2 серия. E) Средние почвенные образцы — Al_2O_3 . x = концентрация хлористого циркона, прибавленного к основному материалу, в ппм. y = относительная интенсивность излучения ZrK_{α} .

Табл. 7. Сравнение распределения циркона и устойчивых минералов в апайском солончаковом корковом луговом солонце. (1) Горизонт и глубина взятия образцов (см). (2) Свето-флуоресцентное определение циркона, действительные и крайние значения измерений, циркон % (рассчитанные пробой Стюдент по результатам трех параллельных измерений (2)). (3) Определение циркона рентгенфлуоресцентным методом, циркон в % (рассчитано по двум измерениям). (4) Индекс граната и слюды (Определено методом Сендреи (30)).